

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C04B 20/10, 24/32, 24/26, C08L 71/00, C08J 3/20	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/47533 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. August 2000 (17.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00999 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Februar 2000 (08.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 05 488.6 10. Februar 1999 (10.02.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SKW BAUCHEMIE GMBH [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, D-83308 Trostberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ALBRECHT, Gerhard [DE/DE]; Jägerweg 7a, D-83342 Tacherting (DE). LEITNER, Hubert [AT/AT]; Oberhauser Strasse 149, A-8967 Haus/Ennstal (AT). KERN, Alfred [DE/DE]; Ringstrasse 24, D-84558 Kirchweidach (DE). WEICHMANN, Josef [DE/DE]; Brandhub 2, D-84568 Pleiskirchen (DE). (74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9, D-81679 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: POWDERY POLYETHERCARBOXYLATE-BASED POLYMERIC COMPOSITIONS (54) Bezeichnung: PULVERFÖRMIGE POLYMERZUSAMMENSETZUNGEN AUF DER BASIS VON POLYETHERCARBOXYLATEN (57) Abstract <p>The invention relates to powdery polyethercarboxylate-based polymeric compositions characterized in that they contain: a) 5 to 95 weight percent of a water-soluble polymer consisting of structural elements containing polyoxyalkyl and carboxylic acid and/or carboxylic acid anhydride monomers and optionally additional monomers and b) 5 to 95 weight percent of a fine mineral support material with a specific surface ranging from 0.5 to 500 m²/g (measured using the BET method according to DIN 66 131). Said powdery polymeric compositions, which may contain up to 90 weight percent of polyethercarboxylate, exhibit considerably improved agglutination and baking resistance in comparison with spray-dried products and provide additional advantages when said compositions are used in mixtures of building materials containing cement.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es werden pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf Basis von Polyethercarboxylaten beschrieben, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie a) 5 bis 95 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymers, das aus polyoxyalkylenhaltigen Strukturbausteinen und Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren sowie ggf. weiteren Monomeren aufgebaut ist, und b) 5 bis 95 Gew.-% eines feinteiligen mineralischen Trägermaterials mit einer spezifischen Oberfläche von 0,5 bis 500 m²/g (nach BET gemäss DIN 66 131) enthalten. Diese pulverförmigen Polymerzusammensetzungen, die bis zu 90 Gew.-% an Polyethercarboxylat enthalten können, weisen im Vergleich zu sprühgetrockneten Produkten eine deutlich erhöhte Verklebungs- und Verbackungsresistenz auf und besitzen weitere Vorteile bei der Anwendung dieser Zusammensetzungen in zementhaltigen Baustoffmischungen.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf der Basis von Polyethercarboxylaten

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf der Basis von Polyethercarboxylaten, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

Wasserlösliche Polymere bestehend aus polyoxyalkylenhaltigen Strukturbausteinen, Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren Monomeren - im weiteren als Polyethercarboxylate bezeichnet - haben in der letzten Zeit Zugang zu einer Reihe von Anwendungen gefunden.

Neben ihrem Einsatz als Dispersionsstabilisator bei der Herstellung wasserlöslicher Copolymere (WO 97 /30 094) wird ihre Verwendung als Schutzkolloid bei der Bereitung verbackungsresistenter Dispersionspulver beschrieben. Vorzugsweise werden Polyethercarboxylate allerdings in Baustoffen, wie Beton, Mörteln, Bitumen, Spachtelmassen, Klebern, pigmenthaltigen Anstrich- und Beschichtungszubereitungen, in keramischen Massen, in der Feuerfestindustrie und Erdölverarbeitung verwendet, um die rheologischen und/oder die Benetzungseigenschaften dieser Baustoffe gezielt zu beeinflussen. Durch adsorptive Wechselwirkungen, welche Polyethercarboxylate mit den hydraulischen Bindemittelteilchen dieser Baustoffe (Zement, Kalk, Calciumsulfat, etc.) eingehen können, kommt es zu einer Stabilisierung der mineralischen Partikel verbunden mit einer verringerten inneren Reibung und damit zu einer verbesserten Fließ- und Verarbeitungsfähigkeit. Obwohl diese Polymere nur aus zwei wesentlichen Struktureinheiten bestehen, nämlich einem polyoxyalkylenhaltigen Baustein sowie einem Carbonsäure(-anhydrid)-Monomer, kann die Art der Verknüp-

- 2 -

fung sehr vielfältig sein. Die strukturelle Variationsbreite derartiger Polyethercarboxylate reicht von statistischen, alternierenden, blockweise aufgebauten bis hin zu Kammpolymeren mit Carboxylgruppen in der Haupt- und Polyethereinheiten in der Seitenkette. Weiterhin sind Ppropfcopolymere eingeschlossen, die durch Funktionalisierung von Polyethern mit Carbonsäuregruppen-haltigen Monomeren entstehen.

Und schließlich können auch Polyester, die durch Umsetzung von Polyethern, wie Polyethylenglykol mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydriden gebildet werden, der Gruppe der Polyethercarboxylate zugeordnet werden, wobei es unerheblich ist, ob diese Polymere als freie Säure oder in ihrer Salzform vorliegen.

Der technische Vorteil derartiger Produkte als Fließmittel in zementären Baustoffen liegt zum einen in der Möglichkeit, mit äußerst geringen Einsatzmengen eine langanhaltende Verarbeitbarkeit zu erreichen, wie sie die Transportbetonindustrie wünscht. Zum anderen kann mit diesen Additiven der Wasseranteil so stark reduziert werden, daß hochfeste, bereits nach 12 h entschalbare Betone herstellbar sind, wodurch eine zentrale Forderung des Bereiches "Fertigteilindustrie" erfüllt werden kann. Hinzu kommt, daß die Polymere frei von toxikologisch bedenklichen Bestandteilen, wie Formaldehyd sind, was sie von herkömmlichen Zementfließmitteln, z. B. nach EP-PS 214 412 oder DE-PS 16 71 017 unterscheidet. Für eine Reihe von Anwendungen ist es sinnvoll und wünschenswert, die wasserlöslichen Polyethercarboxylate in Form ihrer wäßrigen Lösungen bereitzustellen.

Die Verwendung wäßriger Zubereitungen kann allerdings in anderen Anwendungsbereichen, wo die Polymere als Additiv in werkseitig vorgefertigten Trockenmischungen benötigt werden, vollkommen ausgeschlossen sein.

- 3 -

Neben logistischen und ökonomischen Vorteilen (Transport von Wasser!) haben Pulver gegenüber wäßrigen Zubereitungen auch eine Reihe technischer Vorzüge. Die Stabilisierung vor dem Befall mit Mikroorganismen durch Zugabe von Bioziden entfällt ebenso wie die u. U. aufwendigen Maßnahmen zur Tankhygiene. Da Polyethercarboxylate aufgrund ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften unerwünscht hohe Anteile von Luft in den Baustoff einführen können, werden den wäßrigen Zubereitungen in der Regel bereits nach der Herstellung Entschäumer zugemischt.

Aufgrund der Unverträglichkeit des Entschäumers im wäßrigen Medium des Polyethercarboxylates kommt es zu Absetz- und/oder Aufschwimmerscheinungen, was beim Endanwender zu erheblichen Problemen führt.

Sind die Polyetherbausteine in den Polyethercarboxylaten in der Hauptkette oder als Seitenkettenbestandteil an der Hauptkette über Estergruppen angebunden, kann es bereits während der Lagerung der wäßrigen Zubereitungen zu einer unerwünschten Hydrolyse unter Zerstörung der Polymerstruktur kommen.

Diesem Problem kann nur "symptomatisch" durch Lagerung bei niedrigen Temperaturen begegnet werden, was die Anwendung derartiger wäßriger Zubereitungen besonders in warmen Klimazonen sehr stark einschränkt. Zu der mangelnden Stabilität bei Temperaturen über 30 °C kommt die Empfindlichkeit gegenüber Frosteinwirkung. Aufgrund der genannten Tatsachen hat sich der Einsatz von Pulvern gegenüber wäßrigen Zubereitungen immer bewährt.

Entsprechend dem Stand der Technik werden Polymerpulver auf Polyethercarboxylatbasis durch Versprühen der wäßrigen Zubereitungen in einem Heißluftstrom (Sprühtrocknung) gewonnen, wobei vorteilhafterweise Antioxidantien sowie Sprühhilfsmittel zugesetzt werden müssen, um

- 4 -

- a) die Selbsterwärmung bzw. Selbstentzündung derartiger Polymere während und nach dem Trocknungsprozess zu verhindern
- b) ein Verkleben der wachsartigen Polymerteilchen im Trockner einzudämmen.

Eine Vernachlässigung der unter a) genannten Sicherheitsrisiken hat bereits zu Bränden während des Sprühtrocknungsprozesses geführt. Weiterhin gestaltet es sich trotz des Einsatzes von Sprühhilfsmitteln teilweise schwierig, ein klebfreies und verbackungsresistentes Polymerpulver zu isolieren, vor allem dann, wenn der Polyetheranteil im Polymer hoch und der Carboxylanteil niedrig ist. Diese Nachteile, der hohe Energiebedarf der Sprühtrocknung und die bei der Sprühtrocknung einzuhaltenden Emissionsgrenzwerte sind besonders gravierend.

Besonders unwirtschaftlich ist die Vorgehensweise, nach der das Polyethercarboxylat zunächst in einer lösemittelfreien Polymerisation erzeugt, mit Wasser verdünnt und anschließend neutralisiert wird. Danach erfolgt die Sprühtrocknung mit den o. g. Nachteilen, wobei das im Verdünnungsprozess zugeführte Wasser wieder entfernt werden muss.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf der Basis von Polyethercarboxylaten bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik vermeiden, d.h. bei hohen Temperaturen lagerstabile sowie andererseits frostunempfindliche Produkte liefern, die keine Konservierungszusätze benötigen, stabil sind gegenüber Selbstentzündung und thermooxidativen Zerfall, verklebungs- und verbackungsresistente Pulver liefern und mit einem geringen Energieverbrauch und nach einem rationellen Verfahren zugänglich sind.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß sie

- 5 -

- a) 5 bis 95 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymers, das aus polyoxyalkylenhaltigen Strukturbausteinen, Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren sowie ggf. weiteren Monomeren aufgebaut ist, und

5

- b) 5 bis 95 Gew.-% eines feinteiligen mineralischen Trägermaterials mit einer spezifischen Oberfläche von 0,5 bis 500 m²/g (nach BET gemäß DIN 66 131) enthalten.

10 Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Einarbeitung der Polyethercarboxylate (Komponente a) in die mineralische Komponente b) so effektiv gestaltet werden kann, daß bis zu 90 Gew.-% Wirkstoff, d. h. Polyethercarboxylatanteil in der Polymerzusammensetzung erzielt werden können.

15 Besonders überraschend war außerdem die Tatsache, daß die Verklebungs- und Verbackungsresistenz gegenüber sprühgetrockneten Produkten deutlich erhöht war sowie zusätzliche Vorteile bei der Anwendung der Zusammensetzungen in zementhaltigen Baustoffmischungen gefunden wurden.

20 Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung verwendeten wasserlöslichen Polymere sind Produkte, die in der Haupt- oder in der Seitenkette Polyoxyalkylengruppen, vorzugsweise Polyethylen- bzw. Polypropylenglykol-Gruppen enthalten und darüber hinaus aus Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren wie vorzugsweise

25 Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure und Itaconsäureanhydrid aufgebaut sind. Zusätzlich können weitere Monomere auf Vinyl- oder Acrylatbasis zum Aufbau der Polyethercarboxylate beitragen, wie Styrol, α -Methylstyrol, Isobuten, Diisobuten, Cyclopentadien, Ethylen, Propylen, Isopren, Butadien, Acrylnitril, Chloropren, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Methacrylat, Methylmethacrylat, n-

30 Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylamido-

- 6 -

methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylchlorid, Methylvinylether, Ethylvinylether, Allylalkohol, Allylsulfonsäure, Allylchlorid und andere.

Die Polymere können linear, kurzkettenverzweigt, langkettenverzweigt oder
5 vernetzt sein und in Kammform, Sternform, Hantelform und anderen morphologisch denkbaren Strukturen vorliegen.

Beispiele sind Blockcopolymere aus Polymethacrylsäure und Polyethylenglykol, kammartig aufgebaute Polymere aus einer Polymethacrylsäurehaupt-
10 kette und einzelnen über Estergruppierungen gebundenen Polyethylenoxid-seitenketten, mit Methylpolyethylenglykol teilveresterte Maleinsäureanhydrid/Styrol-Copolymere, Allylpolyethylenglykol/Maleinsäure-Copolymere, Vinylpolyethylenglykol/Maleinsäuremonoester-copolymere, Pfropfcopolymere bestehend aus einem Polyethylen- bzw. Polypropylenglykolgrundgerüst und
15 Maleinsäureanhydrid- bzw. Acrylsäureseitenketten, die ihrerseits wiederum verestert bzw. teilverestert sein können.

Auch ionische Gruppen tragende und daher wasserlösliche Polyester, Polyamide und Polyurethane auf der Basis von Alkylenoxiden wie Ethylen-
20 oxid, Propylenoxid oder Butylenoxid sind möglich.

Diese Polyethercarboxylate können in Form ihrer freien Säuren oder neutralisiert vorliegen und nach dem Verfahren der Lösungs-, Substanz-, inversen Emulsions- oder Suspensionspolymerisation hergestellt werden.

25 In bevorzugten Ausführungsformen kommen in Substanz hergestellte Polyethercarboxylate zum Einsatz. Bei diesen ist der erfindungsgemäße Nutzen besonders hoch, da diese dem Stand der Technik gemäß zunächst mit Wasser verdünnt, neutralisiert und anschließend unter Beseitigung des
30 vorher zugeführten Wassers durch Sprühtrocknung in ein Pulver überführt werden.

- 7 -

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß die verwendeten feinteiligen mineralischen Trägermaterialien eine spezifische Oberfläche von 0,5 bis 500 m²/g (ermittelt nach BET gemäß DIN 66 131) aufweisen. Die Gewichtsanteile an Trägermaterialien in den pulverförmigen Polymerzusammensetzungen hängen vom Typ, der Zusammensetzung und der Einarbeitungsform des Polymers sowie von der spezifischen Oberfläche und dem Adsorptionsvermögen des mineralischen Trägermaterials ab. Sie können daher in einem sehr breiten Bereich von 5 bis 95 Gew.-% schwanken.

Der Typ dieser Trägermaterialien unterliegt keiner besonderen Beschränkung. Wesentlich ist, daß sich das Material gut mit dem Polyethercarboxylat verträgt, die Wirkung des Polymers nicht negativ beeinflußt und bereits in geringen Mengen pulverförmige verklebungs- und verbackungsresistente Polymerzusammensetzungen ergibt.

Vorzugsweise eingesetzt werden können Kreide, Kieselsäure, Calcit, Dolomit, Quarzmehl, Bentonit, Bimsmehl, Titandioxid, Flugasche, Zement (Portlandzement, Hochofenzement, etc.) Aluminiumsilikat, Talkum, Anhydrit, Kalk, Glimmer, Kieselgur, Gips, Magnesit, Tonerde, Kaolin, Schiefer- und Gesteinsmehl, Bariumsulfat sowie Gemische aus diesen Materialien. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das mineralische Trägermaterial bereits eine oder mehrere mineralische Komponenten eines Baustoffs.

Die feinteiligen Trägermaterialien besitzen eine bevorzugte Teilchengröße von 0,1 bis 1000 µm.

Gegebenenfalls können die mineralischen Trägermaterialien in Kombination mit organischen (nicht-mineralischen) Zusätzen wie Cellulosepulvern bzw. -fasern sowie Pulvern bzw. Fasern organischer Polymere (Polyacrylnitril, Polystyrol, etc.) verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der pulverförmigen Polymerzusammensetzungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Polyethercarboxylat unmittelbar nach dem Polymerisations-
Herstellungsprozeß in das jeweilige mineralische Trägermaterial eingearbeitet
5 wird. Vorzugsweise wird das Polymer in das vorgelegte ggf. vorgewärmte mineralische Trägermaterial in so fein verteilter Form wie möglich eingebracht, wobei das Polyethercarboxylat ein Substanzpolymer darstellt oder in Form einer wäßrigen Lösung, einer inversen Emulsion oder Suspension vorliegen kann.

10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein durch Substanzpolymerisation bei 110 bis 140 °C hergestelltes Polyethercarboxylat im Temperaturbereich von 70 bis 120 °C auf ein vorgewärmtes mineralisches Trägermaterial (bspw. vom Typ einer Kieselsäure) in einem Mischer
15 aufgesprüht.

Eine besonders effektive Einarbeitung, die verbunden ist mit einem sehr geringen Verbrauch an mineralischem Trägermaterial, kann durch Vernebelung des Polyethercarboxylates auf das vorgewärmte Trägermaterial erreicht
20 werden. Die Effektivität sinkt, wenn das Polymer auf das Trägermaterial versprüht, getropft bzw. geschüttet wird, weil in der angegebenen Reihenfolge die Oberfläche der einzuarbeitenden Substanz kleiner wird.

Von besonderem Interesse ist weiterhin die Mischtechnik bei der Einarbeitung, die sich sehr stark am Typ des verwendeten Trägermaterials orientiert.
25

Trägermaterialien mit einer ausgeprägten porösen Struktur, wie z. B. Kieselsäuren, weisen ein besonders hohes Adsorptionsvermögen auf.

30 Mischer, an deren Mischwerkzeugen hohe Scherkräfte wirksam werden, können die poröse Struktur zerstören, wodurch die in den Hohlräumen festgehaltenen Polyethercarboxylate wieder herausgepreßt werden. Es

- 9 -

empfiehlt sich daher, für diesen Trägertyp Mischapparate mit geringen Scherkräften, wie Trommelmischer, V-Mischer, Taumelmischer oder andere Vertreter aus der Gruppe der Freifallmischer zu verwenden.

5 Darüber hinaus sind für poröse Träger Konusmischer, Pflugschärmischer oder Spiralmischer mit vertikal oder horizontal angeordneten Mischwerkzeugen geeignet. Für mineralische Träger, deren Struktur durch den Mischprozess nicht gestört werden kann, sind auch alle anderen Apparatetypen nutzbar, wie Dissolver, Schneckenmischer, Doppelschneckenmischer,
10 Air-Mix-Mischer und andere.

Es ist schließlich im Rahmen der vorliegenden Erfindung noch möglich, einen Trocknungsprozess nach der Einarbeitung des Polyethercarboxylates in den Träger anzuschließen, um die Ergiebigkeit des Trägermaterials zu steigern.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mindestens einer pulverförmigen Polymerzusammensetzung gemäß vorliegender Erfindung in Baustoffen, wobei als Baustoffe Bitumenprodukte wie Asphalt, bituminöse Klebe-, Dichtungs-, Spachtel- und Anstrich- bzw. Beschichtungsmassen (Parkdeck), oder auf hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie
20 Zement bzw. latent hydraulischen Bindemitteln wie Flugasche und Trass basierende Produkte wie Mörtel (Vergußmörtel), Estriche, Beton, Putze, Klebe-, Dichtungs- und Spachtelmassen sowie Anstriche in Frage kommen. Als weitere Gruppe kommen die gipsbasierenden Baustoffe (Mörtel, Putz,
25 Estrich), die anhydritbasierenden Baustoffe, die sonstigen calciumsulfatbasierenden Baustoffe, die Gruppe der keramischen Massen, der Feuerfestmassen und der Ölfeldbaustoffe in Betracht. Schließlich können die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen auch in dispersionsbasierenden Baustoffen wie Dispersionsfliesenklebern, elastischen Dichtschlämmen, Grundierungen, Mörtelhaftzusätzen sowie pulverförmigen Innen- und
30 Außenwandfarben eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Polymerzusammensetzungen können auch in Kombination o. g. Baustoffgruppen verwendet werden, z. B. in bitumenhaltigen zementären Fließestrichen, Vergußmörteln, etc.

5 Die Einarbeitung der pulverförmigen Polyethercarboxylate in den Baustoff erfolgt in der Regel zusammen mit anderen Füllstoffen und Baustoffadditiven wie Dispersionspulvern, Wasserretentionsmitteln, Verdickern, Verzögerern, Beschleunigern, Netzmitteln u. a. Der Anteil an Polyethercarboxylat liegt üblicherweise bei 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des
10 Baustoffs. Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Polymerzusammensetzungen weisen eine Reihe von Vorteilen gegenüber auf herkömmliche Weise gewonnenen Polyethercarboxylaten in Pulverform auf. Dies soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

15 Beispiele

Beispiel 1

In einem Taumelmischer der Fa. Bachofen AG, Basel wird durch Mischen über einen Zeitraum von 75 min eine pulverförmige Polymerzusammensetzung bestehend aus 75 g einer auf 80 °C vorgewärmten Fällungskieselsäure
20 mit einer spezifischen Oberfläche von 190 m²/g und 425 g eines aufgeschmolzenen Polyethercarboxylates (A) bei 80 °C hergestellt.

Das Polyethercarboxylat (A) wurde durch eine lösemittelfreie Polymerisation wie folgt hergestellt:

25 50,1 g Maleinsäureanhydrid (0,51 Mol) werden mit 294 g Methylpolyethylenglykol-1150 (0,256 Mol) bei einer Temperatur von 120 °C über einen Zeitraum von 3 h unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff verestert. Zu dem auf diese Weise erhaltenem Vorlagegemisch wurden aus separaten
30 Zuläufen bei 110 °C einerseits 72,8 g Styrol (0,7 Mol), welches eine geringe Menge von n-Dodecylmercaptan enthält, über einen Zeitraum von 90 min und andererseits 8,3 g Azobisisobutyronitril gelöst in 50 ml Aceton

über einen Zeitraum von 120 min hinzugefahren. Es wurde permanent mit Stickstoff gespült, so dass bereits während der Zulaufphase ein Großteil des Acetons ausgetrieben werden konnte. In einer 2stündigen Nachreaktion bei 120 °C wurde das restliche Aceton entfernt, wobei ein hellgelbes Substanzpolymer aus Maleinsäureanhydrid, Styrol und Methylpolyethylenglykol-1150-monomaleinat im Molverhältnis 0,5 : 1,37 : 0,5 erhalten wurde (Polyethercarboxylat A). Nach Zusatz von 0,5 Gew.-% eines Antioxi-

5 dationsmittels und Aufsprühen auf das eingangs erwähnte mineralische Trägermaterial sowie Mischen über 75 min wurde ein verklebungs- und verbackungs-

10 resistentes, rieselfähiges, elfenbeinfarbenes Pulver erhalten mit einem Wirkstoffgehalt an Polyethercarboxylat von 85 Gewichtsprozent (mittlerer Teilchendurchmesser 39 µm).

Vergleichsbeispiel 1

Dem Stand der Technik gemäß wurde das im Beispiel 1 synthetisierte Substanzpolymer auf 80 °C abgekühlt und in 425 g Wasser eingerührt. Nach Abkühlen der erhaltenen wäßrigen Lösung wurde durch langsame Zugabe von verdünnter Natronlauge ein pH-Wert von 8,5 eingestellt. Es wurden 0,5 Gew.-% bezogen auf den Polymergehalt eines Antioxi-

20 dationsmittels eingerührt, und in einem Laborsprühtrockner der Fa. NIRO wurde die aus Viskositätsgründen weiter mit Wasser auf 30 Gew.-% verdünnte Polymerlösung in ein Pulver überführt. Es wurde ein leicht braun gefärbtes Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 54 µm erhalten, das sehr stark zum Verklumpen neigte.

25 Die in den Beispielen erhaltenen Pulver wurden hinsichtlich folgender Daten charakterisiert:

1. Polymergehalt (GPC)
 2. Fließverhalten der Pulver (Auslaufgefäß)
 3. Verbackungsresistenz der Pulver (2 kg-Druckbelastung)
 4. Fließmittelwirkung in einer zementären Baustoffmischung
- 30

Beispiel 2 bis 9

Es wurde verfahren, wie unter Beispiel 1 beschrieben, jedoch wurden folgende feinteilige mineralische Trägermaterialien anstelle der dort verwendeten Kieselsäure eingesetzt (Tabelle 1):

Tabelle 1:

Beispiel	Träger		Gewichtsanteile Polymer / Träger (%)
	Typ	spez. Oberfläche (m ² /g)	
2	Kreide	11	40 : 70
3	Dolomit (mikronisiert)	4	45 : 55
4	Kieselgur	65	55 : 45
5	Calciumsilikat	35	70 : 30
6	Aluminiumsilikat	100	50 : 50
7	Natriumaluminiumsilikat	80	65 : 35
8	Fällungskieselsäure	450	80 : 20
9	Fällungskieselsäure/ Kreide (1 : 1)	450 11	75 : 25

Beispiel 10 bis 15:

Anstelle des im Beispiel 1 eingesetzten, durch lösemittelfreie Copolymerisation gewonnenen Polyethercarboxylates wurden folgende Polymere eingesetzt (Tabelle 2):

Tabelle 2:

Beispiel	Polyether-carboxylat ²⁾	Synthesetyp	Gewichtsverhältnis Polymer/Träger ¹⁾ (%)
10	B	Substanzpolymerisation	87 : 13
11	C	Substanzpolymerisation	90 : 10
12	D	Substanzpolymerisation	81 : 19
13	E	Substanzpolymerisation	80 : 20
14	F	Substanzpolymerisation (Pfropfpolymerisation)	75 : 25
15	G	wäßrige Lösungspolymeration	67 : 33

¹⁾ Träger: Fällungskieselsäure (spezifische Oberfläche : 190 m²/g)

²⁾ Polymerzusammensetzungen:

- 13 -

- B Maleinsäureanhydrid / Styrol / Methylpolyethylenglykol - 2000 - monomaleinat - Copolymer (0,60 : 1,37 : 0,40 Molverhältnis)
- C Maleinsäureanhydrid / Styrol / Methylpolyethylenglykol - 5000 - monomaleinat - Copolymer (0,73 : 1,37 : 0,27 Molverhältnis)
- 5 D Maleinsäureanhydrid / Allylpolyethylenglykol - 1100 - monoäthyl-ether-Copolymer (1,15 : 1 Molverhältnis)
- E Maleinsäureanhydrid / Vinylpolyethylenglykol - 500 - monomethyl-ether-Copolymer (1,10 : 1 Molverhältnis)
- F zu 50 Mol.-% teilverestertes Pfropfcopolymer aus Methylpolyethylenglykol - 500 und Maleinsäureanhydrid (1 : 1,6 Molverhältnis)
- 10 G Maleinsäure/Ethylenglykolmonovinylether/Methylpolyethylenglykol - 2000 - monoäthylether - Copolymer (0,40 : 0,85 : 0,37 Molverhältnis, Feststoffgehalt: 45 %, Natriumsalz, pH 6,5)

15 Vergleichsbeispiele 2 bis 7:

Die in den Beispielen 10 bis 15 aufgeführten Polyethercarboxylate B bis G wurden nach der im Vergleichsbeispiel 1 angegebenen Verfahrensweise verdünnt, neutralisiert, mit Antioxidationsmittel versehen und mittels Sprühtrocknung in Pulver überführt.

20 Die aus den Erfindungsbeispielen 1 bis 15 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 7 erhaltenen Testergebnisse sind in den folgenden Anwendungsbeispielen zusammenfaßt.

25 Anwendungsbeispiel 1

Polymergehalt der pulverförmigen Polymerzusammensetzungen in den erfindungsgemäßen und Vergleichsbeispielen

30 Der Polymergehalt wurde durch Gelpermeationschromatographie ermittelt (Bedingungen: Waters (Milford, MA); Shodex OH Pak KB-804 und KB-802,5; Standard: Polyethylenglykol; Eluent: $\text{NH}_4 \text{COO}/\text{CH}_3\text{CN}$ 80 : 20 v/v).

Es hat sich gezeigt, dass die direkte Überführung der Polymere gemäß der Beispiele 1 bis 15 in Pulver nicht mit einer Verminderung des wirksamen Polymeranteils verbunden ist. Demgegenüber ist bei Polymeren, die Esterbindungen enthalten und nach dem Stand der Technik gemäßen Verfahren in Pulver überführt werden, der Polymergehalt nach der Sprühtrocknung signifikant reduziert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein Teil der über Estergruppen angebundenen Polyetherbestandteile der als Kamm- oder Pfropfcopolymere vorliegenden Polyethercarboxylate im Verdünnungs-, Neutralisations- und Sprühtrocknungsprozess abgespalten werden.

Tabelle 3

Beispiel	Polyether-carboxylat ¹⁾	Polymergehalt ²⁾ (Gew.-%)	
		nach der Polymerisation	im Pulver
Beispiel 1	A	89,7	89,6
Beispiel 2	A	88,9	88,7
Beispiel 6	A	87,4	87,6
Beispiel 8	A	86,6	86,7
Beispiel 9	A	88,0	88,0
Vergleich 1	A	89,2	79,4
Beispiel 10	B	82,2	83,0
Vergleich 2	B	81,7	73,6
Beispiel 11	C	79,5	79,5
Vergleich 3	C	79,2	70,0
Beispiel 14	F	90,4	90,3
Vergleich 6	F	90,3	83,8

¹⁾ Polymerzusammensetzung vgl. Bsp. 1 und Tabelle 2

²⁾ GPC

Anwendungsbeispiel 2

Fließverhalten und Rieselfähigkeit erfindungsgemäßer Polymerzusammensetzungen und von Vergleichspolymeren

Die Fließfähigkeit (ohne Druckbehandlung) wurde nach K. Klein: Seifen, Öle, Fette, Wachse 94 (1968), Seite 12 für verschiedene Polymerzusammen-

setzungen bestimmt. Hierzu wurden siliconisierte Glasauslaufgefäße mit unterschiedlichen Auslaufdurchmessern bis zum Rand mit der Prüfsubstanz gefüllt. Die Bewertung erfolgte mit den Noten 1, d. h. das Pulver fließt ohne zu stocken aus dem Fließgefäß mit der kleinsten Auslauföffnung (\varnothing 2,5 mm), bis zur Note 6, d. h. das Pulver fließt auch aus dem Meßgefäß mit der größten Öffnung nicht mehr aus (\varnothing 18 mm). Begonnen wurden die Messungen für jedes Pulver mit dem Meßgefäß mit der größten Auslauföffnung.

Tabelle 4: "Fließ- und Rieselbarkeit"

Beispiel	Polyethercarboxylat ¹⁾	Bewertungsziffer "Fließ- und Rieselbarkeit"
Beispiel 1	A	"sehr gut" (1)
Beispiel 2	A	"gut - befriedigend" (2 - 3)
Beispiel 3	A	"befriedigend" (3)
Beispiel 4	A	"gut" (2)
Beispiel 5	A	"gut" (2)
Beispiel 6	A	"gut" (2)
Beispiel 7	A	"sehr gut" (1)
Beispiel 8	A	"sehr gut" (1)
Beispiel 9	A	"gut" (2)
Vergleich 1	A	"ungenügend" (6)
Beispiel 10	B	"sehr gut" (1)
Vergleich 2	B	"mangelhaft" (5)
Beispiel 11	C	"sehr gut" (1)
Vergleich 3	C	"ausreichend" (4)
Beispiel 12	D	"gut" (2)
Vergleich 4	D	"ungenügend" (6)
Beispiel 13	E	"befriedigend" (3)
Vergleich 5	E	"ungenügend" (6)
Beispiel 14	F	"gut" (2)
Vergleich 6	F	"ausreichend" (4)
Beispiel 15	G	"befriedigend" (3)
Vergleich 7	G	"ausreichend" (4)

¹⁾ Polymerzusammensetzung vgl. Bsp. 1 und Tabelle 2

Anwendungsbeispiel 3Verbackungsresistenz von erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen und Vergleichspolymeren

- 5 Pulverförmige Produkte neigen bei Stapelung in Säcken oder im Silo zum Zusammenbacken. Zur Beurteilung der Verbackungsresistenz oder Stapelfähigkeit wurde das zu prüfende Pulver in einen Stahlzylinder von 50 mm Innendurchmesser ca. 20 mm hoch eingefüllt und mit einem Druckstempel von 1,2 kg Gewicht und einem Auflagegewicht von 2 kg belastet.

10

Der bei dieser Prüfanordnung vorliegende Druck beträgt 0,17 kg/cm², was dem Druck von 10 bis 12 aufeinanderliegenden Säcken mit 50 kg Füllgewicht entspricht. Nach 24 h Belastung wird das Auflagegewicht entfernt und die "Pulvertablette" aus der Hülse gedrückt. Die Härte der Pulvertablette wird nach folgendem Beurteilungsschema als Kriterium für die Verbackungsresistenz angesehen.

15

Tabelle 5

Beurteilung	Note	Verhaltensmerkmal
sehr gut	1	völlig unverändert
gut	2	lose haftend, in Originalzustand zerfallend
befriedigend	3	locker geformt, bei leichtem Fingerdruck pulverig zerfallend
ausreichend	4	locker verbacken, gerade noch zerfallend
mangelhaft	5	halbfest verbacken, nicht mehr zerfallend
ungenügend	6	fest geformt

20

25

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Tabelle 6

Beispiel	Polyethercarboxylat ¹⁾	Bewertungsziffer "Verbackungsresistenz"
1	A	"gut" (2)
Vergleich 1	A	"ausreichend" (4)
10	B	"gut" (2)
Vergleich 2	B	"mangelhaft" (5)
11	C	"gut" (2)
Vergleich 3	C	"befriedigend" (3)
12	D	"gut" (2)
Vergleich 4	D	"ausreichend" (4)
13	F	"gut" (2)
Vergleich 5	F	"ausreichend" (4)
15	G	"gut" (2)
Vergleich 7	G	"befriedigend" (3)

¹⁾ Polymerzusammensetzung vgl. Bsp. 1 und Tabelle 2

Anwendungsbeispiel 4

Fließmittelwirkung in einem zementhaltigen Baustoff

Die erfindungsgemäßen sowie die aus den Vergleichsbeispielen erhaltenen Pulver wurden in einer Mörtelformulierung auf ihre anwendungstechnischen Eigenschaften hin untersucht. Hierzu wurden die pulverförmigen Polymerzusammensetzungen mit den gemäß DIN 1164 Teil 7 vorgeschriebenen Anteilen an Sand und Portlandzement (CEM I 42,5 R Kiefersfelden) trocken vermischt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Wasser und ein normgerechtes Anmischen der Bestandteile. Sofort sowie nach 15, 30, 45 und 60 Minuten wurde das Ausbreitmaß der Frischmörtel für jeden Pulvertyp ermittelt.

Tabelle 7

Beispiel	Polymer- dosierung ¹⁾	Polyether- carboxylat ²⁾	Ausbreitmaß (cm)				
			sofort	15 min	30 min	45 min	60 min
1	0,15	A	23,5	22,5	20,1	19,0	18,3
Vergleich 1	0,15	A	22,9	19,6	17,4	16,3	15,4
10	0,15	B	25,0	24,1	22,1	19,3	17,2
Vergleich 2	0,15	B	24,3	22,0	19,4	17,0	14,0
11	0,20	C	26,1	23,6	21,1	19,9	18,4
Vergleich 3	0,20	C	25,4	21,6	19,9	17,3	14,6
15	0,15	G	27,9	26,1	24,9	23,9	23,0
Vergleich 7	0,15	G	26,0	24,0	21,4	20,0	17,3

¹⁾ Angabe in Gew.-% Polyethercarboxylat bezogen auf das Zementgewicht

²⁾ Polymerzusammensetzung vgl. Bsp. 1 und Tabelle 2

W/Z = 0,45

CEM I 42,5 R Kiefersfelden

1 Gew.-% Tributylphosphat bzgl. Polymer

Bedingt durch den Verlust an Polyetherseitenketten verlieren Mörtelmischungen, die gemäß dem Stand der Technik hergestellte Polymerpulver enthalten, deutlich schneller an Verarbeitbarkeit als Mischungen mit erfindungsgemäßen pulverförmigen Polymerzusammensetzungen. Dies ist auf die verminderte sterische Stabilisierung der Zementteilchen zurückzuführen.

Ansprüche

1. Pulverförmige Polymerzusammensetzungen auf der Basis von Polyethercarboxylaten, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - a) 5 bis 95 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymers, das aus polyoxyalkylenhaltigen Strukturbausteinen und Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren sowie ggf. weiteren Monomeren aufgebaut ist, und
 - b) 5 bis 95 Gew.-% eines feinteiligen mineralischen Trägermaterials mit einer spezifischen Oberfläche von 0,5 bis 500 m²/g (nach BET gemäß DIN 66 131) enthalten.
2. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer Polyethylen- bzw. Polypropylen glykolgruppen in der Haupt- oder in der Seitenkette enthält.
3. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomere aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure und Itaconsäureanhydrid bestehen.
4. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer noch aus weiteren Monomeren auf Vinyl- oder Acrylatbasis aufgebaut ist.
5. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe Kreide, Kieselsäure, Calcit, Dolomit, Quarzmehl, Bentonit, Bimsmehl, Titandioxid, Flugasche, Zement (Portlandzement, Hochofenzement), Aluminiumsilicat, Talkum, Anhydrit, Kalk, Glim-

- 20 -

mer, Kieselgur, Gips, Magnesit, Tonerde, Kaolin, Schiefer- und Gesteinsmehl, Bariumsulfat sowie Gemische aus diesen Materialien.

- 5 6. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mineralischen Trägermaterialien in Kombination mit organischen Zusätzen wie Cellulosepulvern bzw. -fasern sowie Pulvern bzw. Fasern organischer Polymere verwendet werden.
- 10 7. Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägermaterialien eine Teilchengröße von 0,1 bis 1000 μm aufweisen.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung von Polymerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarboxylat unmittelbar nach dem Polymerisations-Herstellungsprozeß in das jeweilige mineralische Trägermaterial eingearbeitet wird.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyethercarboxylat ein Substanzpolymer verwendet.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das aufgeschmolzene Polyethercarboxylat auf ein vorgewärmtes mineralisches Trägermaterial bei 70 bis 120 °C aufsprüht.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyethercarboxylat in Form einer wäßrigen Lösung, einer inversen Emulsion oder Suspension in das mineralische Trägermaterial eingearbeitet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Trägermaterial mit einer porösen Struktur Mischer mit geringen Scherkräften, wie z. B. Freifallmischer, einsetzt.
- 5 13. Verwendung der Polymerzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Baustoffen, in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% an Polyethercarboxylat bezogen auf das Gewicht des Baustoffs.
- 10 14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Baustoffe Bitumenprodukte, auf hydraulisch abbindenden Bindemitteln wie Zement bzw. latent hydraulischen Bindemitteln basierende Baustoffe, Gips-, Anhydrit- oder sonstige Calciumsulfat-basierende Baustoffe, keramische Massen, Feuerfestmassen, Ölfeldbaustoffe und dispersionsbasierende Baustoffe einsetzt.
- 15 15. Verwendung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die pulverförmigen Polymerzusammensetzungen mit anderen Baustoffadditiven und Füllstoffabmischungen kombiniert werden.
- 20 16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die anderen Baustoffadditive aus Dispersionspulvern, Wasserretentionsmitteln, Verdickern, Verzögerern, Beschleunigern und Netzmitteln ausgewählt sind.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 00/00999

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B20/10 C04B24/32 C04B24/26 C08L71/00 C08J3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199817 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A93, AN 1998-189048 XP002141409 & JP 10 045451 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD), 17 February 1998 (1998-02-17) abstract	1,3,5,8, 11,12,14
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 June 1999 (1999-06-30) & JP 11 079802 A (UBE IND LTD), 23 March 1999 (1999-03-23) abstract	1,5,7,8, 11,14
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 2000

Date of mailing of the international search report

10/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Theodoridou, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No
PCT/EP 00/00999

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30 November 1998 (1998-11-30) & JP 10 226550 A (NOF CORP), 25 August 1998 (1998-08-25) abstract</p>	<p>1,2,5,7, 11,12,14</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00999

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10045451 A	17-02-1998	NONE	
JP 11079802 A	23-03-1999	NONE	
JP 10226550 A	25-08-1998	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. ationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B20/10 C04B24/32 C04B24/26 C08L71/00 C08J3/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 C04B C08L C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199817 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A93, AN 1998-189048 XP002141409 & JP 10 045451 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD), 17. Februar 1998 (1998-02-17) Zusammenfassung	1,3,5,8, 11,12,14
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30. Juni 1999 (1999-06-30) & JP 11 079802 A (UBE IND LTD), 23. März 1999 (1999-03-23) Zusammenfassung	1,5,7,8, 11,14

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/07/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Theodoridou, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30. November 1998 (1998-11-30) & JP 10 226550 A (NOF CORP), 25. August 1998 (1998-08-25) Zusammenfassung -----	1,2,5,7, 11,12,14

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10045451 A	17-02-1998	KEINE	
JP 11079802 A	23-03-1999	KEINE	
JP 10226550 A	25-08-1998	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.